

BEST AVAILABLE COPY

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets 5 : C08F 20/12, 8/12, 8/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 91/03502 (43) Date de publication internationale: 21 mars 1991 (21.03.91)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00593 (22) Date de dépôt international: 7 septembre 1990 (07.09.90) (30) Données relatives à la priorité: 89/11756 8 septembre 1989 (08.09.89) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ATOCHEM [FR/FR]; 4, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris-La Défense Cédex 42 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): REMPP, Paul [FR/FR]; 48, rue de Ribeauville, F-67100 Strasbourg (FR). GNAMOU, Yves [FR/FR]; 31, avenue de la Forêt-Noire, F-67000 Strasbourg (FR). FAYT, Roger [BE/BE]; Route du Condroz, 144, B-4121 Neupre (BE). JACOBS, Christian [BE/BE]; Chaussée 6, B-4342 Hognoul (BE). TEYSSIE, Philippe [BE/BE]; Bois de Rognac, 85, B-4121 Neuville-en-Condroz (BE). VARSHNEY, Sunil, K. [IN/BE]; Avenue de Péville, 114, B-4030 Grivegnée (BE).</p>		<p>(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot 21, avenue Louise-de-Bettignies, F-92700 Colombe (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONALIZED (METH)ACRYLIC MACROMONOMERS AND MACROMONOMERS THUS OBTAINED</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE MACROMONOMERES (METH)ACRYLIQUES FONCTIONNALISES ET MACROMONOMERES OBTENUS</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>For the preparation of said macromonomers represented by the formula $(PA)_n-F$ or $F-PA-F$, wherein PA is a (meth)acrylic polymer sequence; n equals 1, 2 or 3; F is a group terminated by O⁻, OH or by a vinyl radical providing that F is a group terminated by O⁻ or OH when PA is a methacrylic sequence and n equals 1, the anionic polymerisation of a monomer A is carried out by means of an initiator system capable of leading to the formation of a leaving polymer sequence PA⁻ or -PA⁻ and comprised of at least one primer respectively monofunctional or bifunctional and at least one ligand; then the obtained living linker is reacted with a functionalisation agent in order to obtain a macromonomer presenting one or two vinyl terminations or O⁻. If the resulting macromonomer presents at least one termination O⁻, it may be reacted with a second functionalization agent in order to obtain a macromonomer presenting at least one OH or vinyl termination.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>Pour préparer ces macromonomères représentés par la formule $(PA)_n-F$ ou $F-PA-F$, où PA est une séquence polymère (méth)acrylique; n vaut 1, 2 ou 3; F est un groupement terminé par O⁻, OH ou par un radical vinylique, avec la condition que F est un groupement terminé par O⁻ ou OH lorsque PA est une séquence méthacrylique et n vaut 1, on conduit la polymérisation anionique d'un monomère A, à l'aide d'un système initiateur capable de conduire à la formation d'une séquence polymère vivante PA⁻ ou -PA⁻ et constitué par au moins un amorceur respectivement monofonctionnel ou bifonctionnel et au moins un ligand; puis on fait réagir le chaînon vivant obtenu avec un agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant une ou deux terminaisons vinyliques ou O⁻. Si le macromonomère obtenu présente au moins une terminaison O⁻, on peut le faire réagir avec un second agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant au moins une terminaison OH ou vinylique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Monaco
AU	Australie	FI	Finlande	MG	Madagascar
BB	Barbade	FR	France	ML	Mali
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	HU	Hongrie	NO	Norvège
BR	Brsil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	LU	Luxembourg	TC	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

PROCEDE DE FABRICATION DE MACROMONOMERES (METH)ACRYLIQUES
FONCTIONNALISES ET MACROMONOMERES OBTENUS.

La présente invention porte sur un procédé de fabrication de macromonomères méthacryliques et acryliques fonctionnalisés, ainsi que sur de nouveaux macromonomères pouvant être obtenus par ce procédé.

Les macromonomères sont des intermédiaires utiles dans la synthèse de copolymères greffés.

Il est bien connu que les esters méthacryliques peuvent être polymérisés par voie anionique en espèces polymères linéaires de masse moléculaire connue et de faible polydispersité. Il a également été établi que des fonctionnalisations à une extrémité de la chaîne sont possibles dans des conditions spécifiques. Des macromonomères de divers poly(méthacrylates d'alkyle), dotés à une extrémité de chaîne, soit d'une fonction styrène, soit d'une fonction ester méthacrylique, ont été obtenus et caractérisés avec soin (voir P.Lutz, P.Masson, G.Beinert, P.Rempp, Poly.Bul. 12, 79(1984)).

De même, S.D. Smith, dans Polymer Preprints Vol 29, n°2, 1988, LN° 3776, pages 48 et 49, décrit des macromonomères de méthacrylate de méthyle dotés à une extrémité de chaîne d'une fonction vinylique (par suite de l'utilisation, comme agent de terminaison, du chlorure de vinyl-4 benzoyle), ou encore d'un anion O^- (par suite de l'utilisation, comme agent de terminaison, de benzaldéhyde), avec possibilité de faire réagir ensuite cet anion avec des réactifs comme le chlorure de méthacryloyle et le chlorométhylstyrène, ou bien d'obtenir des macromonomères à fonctionnalité hydroxyle.

Le cas des esters acryliques est totalement différent. L'existence de réactions secondaires empêche la polymérisation anionique de ces monomères de fournir des espèces polymères bien définies, même dans des conditions rigoureuses : monomère et solvant hautement purifiés, très basse température. L'apparition de réactions de transfert

explique les faibles valeurs de la masse moléculaire moyenne et la largeur de la distribution des masses moléculaires.

La polymérisation par transfert de groupe s'est révélée fournir un chemin pour la polymérisation contrôlée
5 de plusieurs monomères acryliques, si des acides de Lewis sont utilisés pour catalyser le procédé. Des fonctionnalisations en extrémité de chaîne sont également possibles, bien qu'elles ne soient pas toujours quantitatives. L'apparition de réactions secondaires ne peut être
10 entièrement négligée, contrairement à ce qui est observé dans le cas des esters méthacryliques.

La demande de brevet japonais publiée n° 62-232408 décrit la préparation de polymères acryliques présentant des groupements fonctionnels terminaux par polymérisation
15 radicalaire en continu en présence d'agents de transfert de chaîne de type mercaptan. Les produits obtenus conviennent pour la copolymérisation de greffage, car leur masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 1 000 et 30 000. On décrit notamment la préparation de macro-
20 monomères d'acrylate de butyle présentant un groupe terminal carboxylique par polymérisation en présence d'acide mercapto-3 propionique. En faisant réagir le groupe carboxylique terminal avec du méthacrylate de glycidyle, on obtient un macromonomère d'acrylate de butyle à groupe
25 terminal méthacryloyloxy, dont l'indice de polydispersité est d'environ 1,8. Si l'on utilise un mercapto-2 éthanol à la première étape, on obtient un polymère à groupe terminal hydroxyle.

La demande de brevet européen n° 185 641 porte sur
30 un procédé de polymérisation de monomères acryliques ou méthacryliques à l'aide d'agents amorceurs de polymérisation de formule R-M, où M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux et R un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₂-C₆ ou un radical aryle, la polymérisation étant
35 effectuée en présence d'un additif constitué d'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux d'un acide minéral.

Ainsi, l'acrylate de tert.-butyle peut être polymérisé par voie anionique, avec des rendements quantitatifs, si l'on utilise un système initiateur composé de sec-butyllithium et de chlorure de lithium en solution dans le tétrahydro-
5 furanne. Le contrôle de la masse moléculaire et de la polydispersité des échantillons est possible, ce qui signifie qu'il ne se produit ni réaction de terminaison, ni réaction de transfert. La présence de chlorure de lithium semble modifier l'environnement des sites ioniques en
10 croissance. Les réactions secondaires, qui étaient connues se produire sur les groupes carbonyle et sur les hydrogènes acides en alpha des motifs monomères sont considérablement réduites. Ce procédé constitue un perfectionnement important par rapport aux tentatives préalables pour
15 polymériser ces monomères acryliques par voie anionique.

Dans cette demande de brevet européen, il est décrit, en Exemple 20, la préparation d'un polyacrylate de tert.-butyle à fonctions carboxyliques terminales. Cette fonctionnalisation est obtenue par introduction de CO₂
20 gazeux dans le milieu réactionnel contenant le polyanion vivant.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de fabrication par voie anionique de macromonomères acryliques ou méthacryliques présentant de nouvelles
25 fonctionnalisations, ainsi que des fonctionnalisations aux deux extrémités des chaînes. L'invention a également pour but de proposer de nouveaux macromonomères qui sont notamment des macromonomères acryliques fonctionnalisés à une extrémité de la chaîne et ayant une faible dispersité
30 des masses moléculaires, ainsi que des macromonomères acryliques ou méthacryliques fonctionnalisés aux deux extrémités de la chaîne.

La présente invention a donc d'abord pour objet un procédé de fabrication de macromonomères (méth)acryliques

fonctionnalisés, de formule :



5 où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 1, 2 ou 3 ;
- 10 - F est un groupement terminé par O^- , par OH ou par un radical vinylique, avec la condition que F est un groupement terminé par O^- ou par OH lorsque PA est une séquence méthacrylique et n est égal à 1 ;

procédé suivant lequel :

- 15 (a) dans une première étape, on conduit la polymérisation anionique d'un monomère A, à l'aide d'un système initiateur capable de conduire à la formation d'une séquence polymère vivante PA^- ou $^-PA^-$ et constitué par au moins un amorceur monofonctionnel si l'on vise à
- 20 obtenir une séquence PA^- ou au moins un amorceur bifonctionnel si l'on vise à obtenir une séquence $^-PA^-$, et au moins un ligand ;

caractérisé par le fait que :

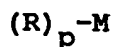
- (b) dans une seconde étape, on fait réagir le chaînon
- 25 vivant ainsi obtenu avec un agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant une ou deux terminaisons vinyliques ou $-O^-$,
- (c) le cas échéant, dans le cas où le macromonomère obtenu à l'étape (b) présente au moins une terminaison $-O^-$, il
- 30 est mis à réagir avec un second agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant au moins une terminaison OH ou vinylique,
- (d) le cas échéant, dans le cas où le macromonomère obtenu à l'étape (c) présente une terminaison vinylique, on
- 35 conduit une transestérification en milieu acide des fonctions acryliques du macromonomère obtenu ou bien

une hydrolyse dudit macromonomère suivie le cas échéant d'une saponification.

A titre d'exemple de monomères méthacryliques de base des macromonomères de l'invention, on peut citer les méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle, le cas échéant substitué par exemple par au moins un atome d'halogène comme le chlore ou le fluor contient 1 à 18 atomes de carbone, comme les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de tri-fluoro-2,2,2 éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, d'hexyle, d'éthyl-2 hexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de décyle, ainsi que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de norbornyle, le méthacrylonitrile et les dialkylméthacrylamides.

A titre d'exemples de monomères acryliques de base des macromonomères de l'invention, on peut citer les acrylates d'alkyle primaire, secondaire ou tertiaire, dont le groupe alkyle, le cas échéant substitué par exemple par au moins un atome d'halogène, tel que le chlore ou le fluor, contient de 1 à 18 atomes de carbone, en mentionnant plus particulièrement, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de tertibutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de nonyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isodécyle, ainsi que l'acrylate de phényle, l'acrylate d'isobornyle, les acrylates d'alkylthioalkyle ou d'alcoxyalkyle, l'acrylonitrile et les N-dialkylacrylamides.

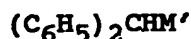
L'amorceur monofonctionnel peut être choisi notamment parmi les composés de formule :



dans laquelle :

- M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux (valence p de 1 ou 2) ; et

- R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 2 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué, ou un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone substitué par au moins un groupe phényle ;
 5 et les composés de formule :



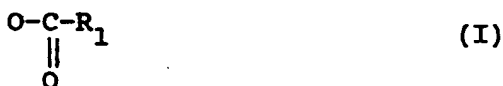
- 10 dans laquelle M' est choisi parmi le lithium, le sodium et le potassium.

De tels amorceurs monofonctionnels sont, par exemple, le sec.-butyllithium, le n-butyllithium, le fluorényllithium, l'alphaméthylstyryllithium, le
 15 1,1-diphénylhexyllithium (DPHLi), le diphénylméthyl-lithium ou -sodium ou -potassium et le 1,1-diphényl-3-méthyl-pentyllithium.

L'amorceur bifonctionnel peut être choisi notamment parmi des composés tels que le 1,4-dilithio-1,1,4,4-tétraphénylbutane, le 1,4-disodio-1,1,4,4-tétraphénylbutane,
 20 le naphtalène sodium, le naphtalène lithium, le naphtalène potassium et leurs homologues.

Le ligand peut être choisi parmi, d'une part, les sels minéraux de métaux alcalins ou alcalino-terreux par
 25 exemple, les chlorures, fluorures, bromures, iodures, borures, sulfates, nitrates et borates, et, d'autre part, les sels organiques de métaux alcalins, par exemple, les alcoolates, les esters d'acide carboxylique substitué en position alpha par ledit métal et les composés dans lesquels
 30 ledit métal alcalin est associé à un groupe tel que :

(A) les groupes de formule :

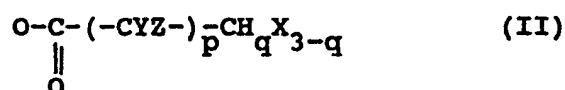


- 35 dans laquelle R₁ est un radical alkyle linéaire ou ramifié possédant de 1 à 20 atomes de carbone, ou bien un radical

cycloalkyle possédant de 3 à 20 atomes de carbone, ou encore un radical aryle possédant de 6 à 14 atomes de carbone,

(B) les groupes de formule :

5

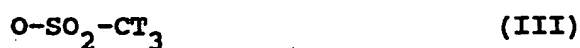


dans laquelle :

- Y et Z, identiques ou différents l'un de l'autre, sont
10 choisis parmi l'atome d'hydrogène et les atomes d'halogène ;
- p est un nombre entier allant de 0 à 4,
- X est un atome d'halogène, et
- q est un nombre entier allant de 0 à 2,

15

(C) les groupes de formule :



dans laquelle T est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les
20 atomes d'halogène, et

(D) les groupes de formule :



25

dans laquelle R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyle et aryle.

Des exemples de groupes de formule (I) sont les groupes acétate, propionate et benzoate. Des exemples de
30 groupes de formule (II) sont les groupes alpha-bromoacétate et trifluoroacétate. Des exemples de groupes de formule (III) sont les groupes trifluorométhane sulfonique et méthanesulfonique. Des exemples de groupes (IV) sont les groupes borohydrure et tétraphénylborure.

35 Le ligand peut être également constitué par un agent complexant macrocyclique non azoté, choisi notamment parmi les polyéthers cycliques (encore dénommés éthers-

couronne) et les polythioéthers cycliques, tels que notamment des polyéthers macrocycliques dont l'anneau macrocyclique contient au moins 14 atomes de carbone et d'oxygène, chaque atome d'oxygène de l'anneau étant séparé des autres atomes d'oxygène de l'anneau par deux ou bien trois atomes de carbone : de tels polyéthers macrocycliques ont déjà été décrits dans les brevets américains n° 3 687 978 et n° 4 826 941, dont le contenu est incorporé par référence à la présente description.

10 A l'étape (a) du procédé selon l'invention, la proportion de ligand utilisé peut varier fortement par rapport à l'amorceur. Cette quantité peut être, par exemple, largement excédentaire par rapport à la quantité molaire d'agent amorceur. Cette quantité peut aussi être 15 égale ou inférieure à la quantité molaire d'agent amorceur. De préférence, le ligand est introduit dans une proportion molaire vis-à-vis de l'amorceur au moins égale à 0,3 et allant jusqu'à 50 environ.

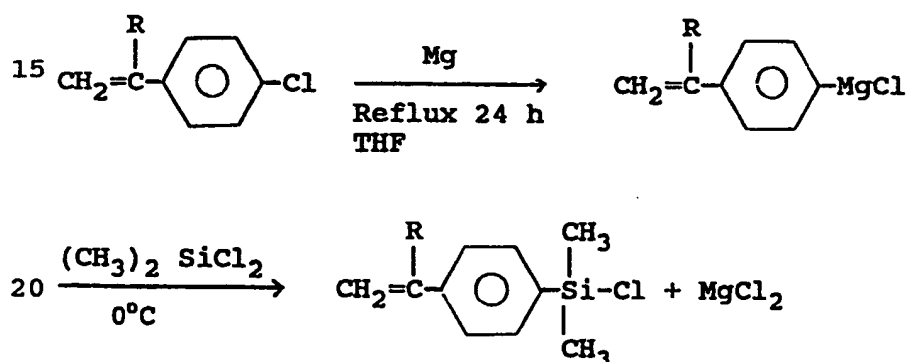
Dans le procédé suivant l'invention, la polymérisation de l'étape (a) s'effectue en l'absence d'humidité et d'oxygène, et en présence d'au moins un solvant choisi, de préférence, parmi les solvants aromatiques, tels que le benzène et le toluène, ou bien le tétrahydrofuranne, le diglyme, le tétraglyme, l'orthoterphényle, le biphényle, la 25 décaline, la tétraline, ou le diméthylformamide.

Quant à la température de polymérisation, elle peut varier entre environ -78°C et 20°C, et peut même atteindre 60°C lorsque le ligand est un alcoolate alcalin.

On conduit l'étape (b) du procédé selon 30 l'invention dans le même milieu réactionnel que l'étape (a), à une température comprise entre environ -78°C et 0°C, avec un rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation à l'amorceur généralement compris entre environ 1 et 10.

A cette étape (b), on peut utiliser, comme agent 35 de fonctionnalisation, un monohalogénure vinylique conduisant à un polymère de formule PA-F ou F-PA-F, suivant

que l'on a utilisé un amorceur mono- ou bifonctionnel. Parmi les monohalogénures vinyliques utilisables, on peut citer le bromure de p-vinylbenzyle, le méthacrylate de chlorodiméthylsilylpropyle (obtenu par hydrosilylation 5 mettant en jeu le diméthylchlorosilane et le méthacrylate d'allyle), le chlorure de méthacryloyle, le chlorure de 4-vinylbenzoyle, le 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène et le 4-(chlorodiméthylsilyl)alphaméthylstyrène. Ces deux derniers agents peuvent être préparés par réaction du 10 chlorure de 4-vinylbenzyl magnésium avec du dichlorodiméthylsilane dans le tétrahydrofurane à 0°C, selon le schéma réactionnel suivant :



R = H ou CH₃.

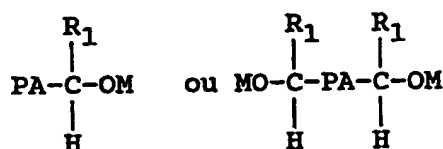
25 On peut également utiliser comme agent de fonctionnalisation un aldéhyde de formule :



dans laquelle R₁ représente un groupe hydrocarboné, de préférence aromatique, substitué ou non, ce qui conduit à un macromonomère de formule :

35

10



5 suivant que l'amorceur utilisé est mono- ou bifonctionnel, M représentant le métal de l'amorceur, les terminaisons OM étant, à l'étape (c), transformées en terminaisons OH par désactivation par un agent protonique, tel que l'eau ou un alcool, ou bien, par réaction avec un halogénure HalF', F' 10 comportant une fonction vinylique terminale, en terminaisons O-F'.

Comme aldéhydes, on peut citer le benzaldéhyde et l'anthracénylaldéhyde, et comme halogénure HalF', on peut 15 citer tous les chlorures d'acides, par exemple le chlorure de méthacryloyle.

On peut également utiliser, comme agent de fonctionnalisation, un bi- ou trihalogénure de formule (Hal)₂ ou 3F'', où F'' est un groupement à terminaison 20 vinylique, ce qui permet d'obtenir le macromonomère de formule (PA)₂ ou 3-F. A titre d'exemples de ces bi- ou trihalogénures, on peut citer le 4-(dichlorométhylsilyl)-styrène et le 4-(trichlorométhylsilyl)styrène et leurs homologues dérivés de l'alphaméthylstyrène.

25 Les macromonomères selon l'invention peuvent être hydrolysés à une température allant de 70° à 170°C environ, sous une pression allant de 1 à 15 bars et en présence de 0,5 à 10% environ en poids, par rapport au macromonomère, d'un catalyseur acide tel que l'acide paratoluène sulfonique, l'acide méthane toluène sulfonique ou l'acide 30 chlorhydrique, dans un solvant tel que le dioxanne, le toluène, le tétrahydrofuranne, le diglyme, la diméthylisobutylcétone ou un mélange de solvants permettant d'opérer en phase homogène. Après hydrolyse, les macromonomères 35 peuvent être précipités dans l'heptane, filtrés, lavés pour éliminer toute trace de catalyseur et finalement séchés. Ils peuvent aussi être ultérieurement neutralisés au moyen

de potasse méthanolique ou encore d'hydroxyde de tétraméthylammonium en solution dans un mélange de toluène et de méthanol afin de former les macro-ionomères ou macromonomères polyélectrolytes correspondants.

5 Lorsque les macromonomères selon l'invention comportent une séquence dérivée d'un acrylate d'alkyle tertiaire ou secondaire, cette séquence peut également être transestérifiée de manière connue en une séquence d'un acrylate d'alkyle primaire.

10 L'invention porte également sur un macromonomère de formule :

PA-F

où :

- 15 - PA représente une séquence polymère issue d'un monomère acrylique ; et
- F est un groupement terminé par OH, par O⁻ ou par un radical vinylique, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et
- 20 300000, et un indice de polydispersité compris entre 1,05 et 1,5 environ.

L'invention porte également sur un macromonomère de formule :

25 (PA)_n-F ou F-PA-F,

où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les
- 30 monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- F est un groupement terminé par O⁻, par OH ou par un radical vinylique.

Ces derniers macromonomères présentent

35 généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 500000, et un indice de

polydispersité compris entre environ 1,05 et 2.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

Dans ces Exemples :

5 tBA = acrylate de tert.-butyle

MMA = méthacrylate de méthyle

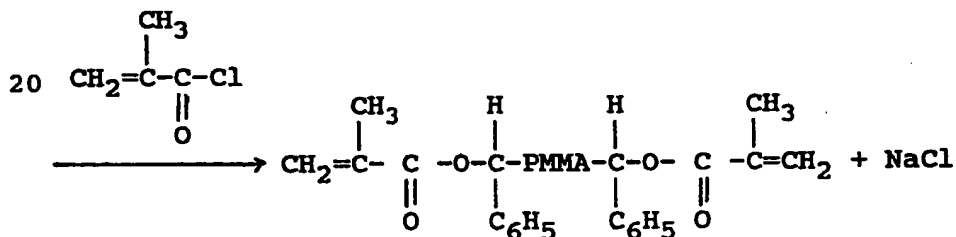
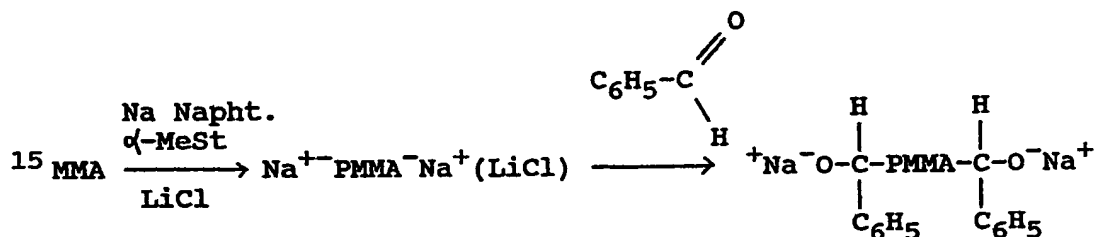
α -MeSt = alphaméthylstyrène

THF = tétrahydrofuranne

Na Napht. = naphthalène sodium.

10

Exemple 1



25

Les solvants utilisés sont purifiés par les techniques habituelles de la polymérisation anionique ; le méthacrylate de méthyle est traité successivement par l'hydrure de calcium et le triéthylaluminium.

Dans un ballon préalablement séché et sous
 30 atmosphère d'azote, on introduit 3×10^{-2} mole de chlorure de lithium préalablement purifié et conservé en l'absence de lumière. On y ajoute 300 ml de THF pré-séché, et, sous agitation 6×10^{-3} mole de Na Napht. et 6×10^{-2} mole d' α -MeSt.

35

On porte le mélange à la température de -78°C au moyen d'un mélange d'acétone et de carboglace, puis on

ajoute 9,4 g de méthacrylate de méthyle dans le toluène.

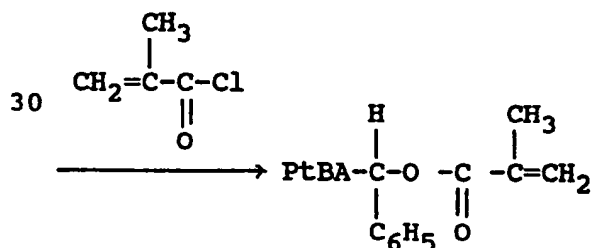
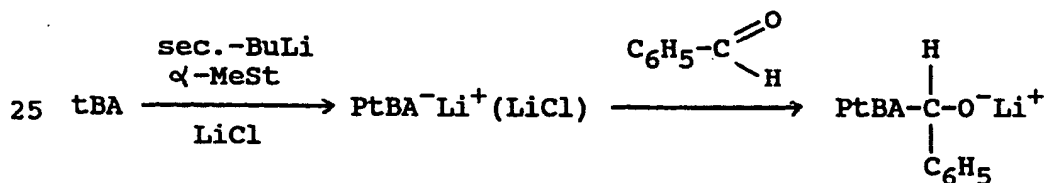
La polymérisation du méthacrylate de méthyle est donc amorcée dans le THF à -78°C par un composé organosodique obtenu préalablement par réaction de Na Napht. avec un excès (10 fois) d' α -MeSt en présence de 5 moles de LiCl par mole de ce composé organosodique.

On obtient ainsi, au bout de 15 minutes, le macrodianion PMMA^- , dont l'analyse par GPC révèle une masse moléculaire \overline{M}_n de 3300 et un indice de polydispersité $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ de 1,07.

On ajoute ensuite au milieu réactionnel du benzaldéhyde en excès (rapport molaire benzaldéhyde/amorceur = 3), qu'on laisse réagir 1 heure à -78°C , puis du chlorure de méthacryloyle (en excès de 4 fois par rapport à l'amorceur). Au bout d'1 heure, la réaction est stoppée et le polymère est précipité de sa solution par un large excès de méthanol. Le produit est alors séché sous vide et soumis à l'analyse RMN. Cette dernière révèle une fonctionnalisation de 100% en groupements vinyliques.

20

Exemple 2



35 On reproduit la procédure expérimentale de l'Exemple 1 en modifiant les ingrédients et/ou les quantités

utilisées comme suit :

THF = 200 ml

sec.-BuLi = $3,7 \times 10^{-3}$ mole

α -MeSt = $3,7 \times 10^{-2}$ mole

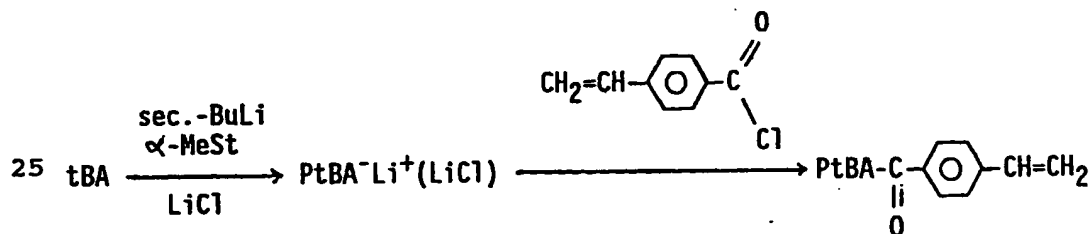
5 tBuA = 6 g.

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 15 minutes. Dans ces conditions, on obtient un anion PtBA⁻ avec un \overline{M}_n de 1700 et un indice de polydispersité de 1,1.

On ajoute au mélange réactionnel à -78°C, 1,2 ml de benzaldéhyde et on laisse réagir pendant 1 heure ; puis, toujours à cette température, on ajoute 1,5 ml de chlorure de méthacryloyle et on laisse réagir pendant 1 heure. On laisse alors le mélange réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante. Le polymère est précipité de sa solution par un mélange eau/méthanol et on termine comme à l'Exemple 1.

L'analyse RMN indique une fonctionnalisation quantitative.

20 Exemple 3



On reproduit la procédure expérimentale de la préparation du macroanion de l'Exemple 2, en modifiant les ingrédients et/ou les quantités de la façon suivante :

THF = 150 ml

sec.-BuLi = $1,7 \times 10^{-3}$ mole

Rapport molaire LiCl/amorceur = 10

35 tBuA = 4,4 g

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 minutes. Dans ces conditions, on obtient un anion PtBA^- avec un $\overline{\text{Mn}}$ de 3000 et un indice de polydispersité de 1,16.

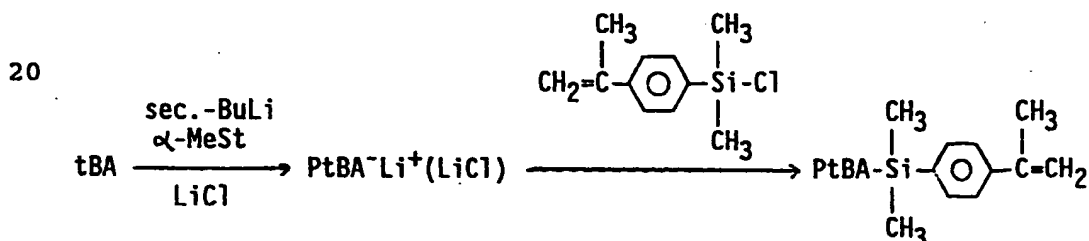
On ajoute ensuite au milieu réactionnel, à la même température, 3×10^{-3} moles de chlorure de 4-vinylbenzoyl. Au bout de 4 heures, la réaction est stoppée et on procède ensuite comme à l'Exemple 2.

L'analyse GPC (UV) à 292 nm démontre la présence de groupements vinylbenzéniques. La fonctionnalisation peut être estimée comme étant supérieure à 80%.

Exemple 4

On procède comme à l'Exemple 3, mais on conduit la fonctionnalisation par le chlorure de 4-vinylbenzoyl à -40°C . Les résultats sont analogues à ceux de l'Exemple 3.

Exemple 5



25 On reproduit la procédure expérimentale de la préparation du macroanion de l'Exemple 2, en modifiant les ingrédients et/ou les quantités introduites comme suit :

THF = 100 ml

30 sec.-BuLi = $2,4 \times 10^{-3}$ mole

tBA = 5 g

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 minutes. Dans ces conditions, on obtient un anion PtBA^- avec un $\overline{\text{Mn}}$ de 2000 et un indice de polydispersité de 1,07.

35 On ajoute ensuite au milieu réactionnel, à -40°C , $4,8 \times 10^{-3}$ mole de 4-(chlorodiméthylsilyl) α -méthylstyrène. Au bout de 4 heures, la réaction est stoppée et on procède

ensuite comme à l'Exemple 2.

L'analyse RMN du proton a permis de démontrer que les rendements de fonctionnalisation sont supérieurs à 75%.

5 Exemple 6

On procède comme à l'Exemple 5, mais on utilise, comme agent de fonctionnalisation, le 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène.

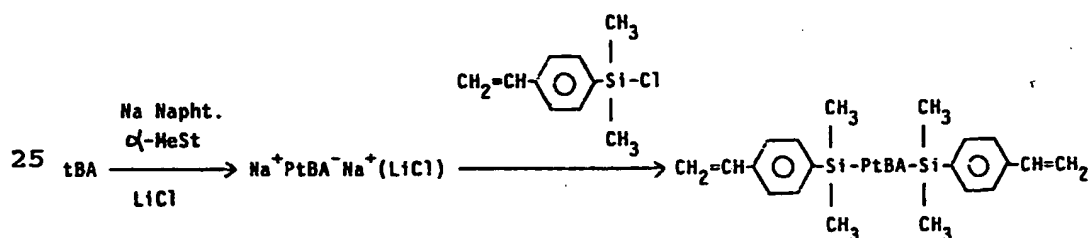
L'analyse RMN du proton a permis de démontrer que les rendements de fonctionnalisation sont supérieurs à 75%.

Exemple 7

On procède comme à l'Exemple 6, mais on utilise $3,7 \times 10^{-3}$ mole de sec.-BuLi comme amorceur à la première étape de préparation du macroanion. Celui-ci présente un \overline{Mn} de 1400 et un indice de polydispersité de 1,20.

On conduit la fonctionnalisation avec le 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène à -78°C pendant 4 heures.

20 Exemple 8



On procède comme à l'Exemple 1, en utilisant les substances et quantités suivantes :

30 THF = 150 ml

Na Napht. = 5×10^{-3} mole

LiCl = $2,4 \times 10^{-2}$ mole

tBuA = 4,4 g

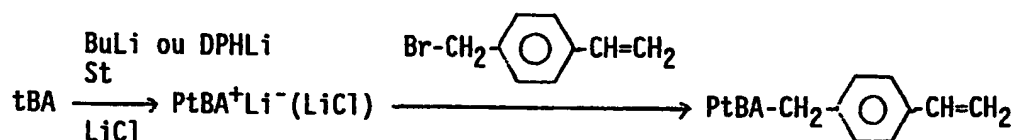
35

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 minutes à -78°C . On obtient un macroanion présentant un $\overline{\text{Mn}}$ de 2300 et un indice de polydispersité de 1,28.

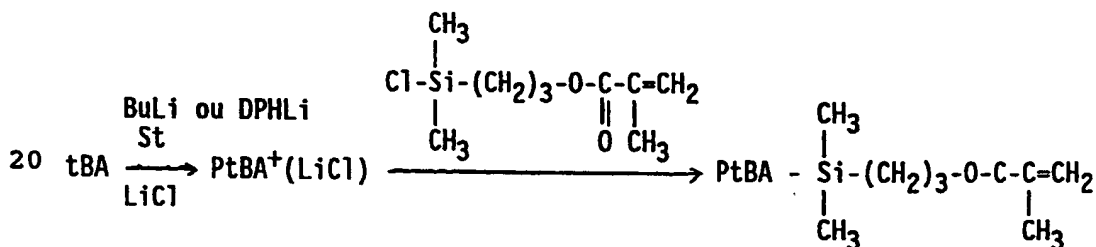
Dans le milieu réactionnel, toujours maintenu à -78°C , on ajoute $1,5 \times 10^{-2}$ moles de 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène et on poursuit la réaction pendant 1 heure.

L'analyse GPC (UV) à 292 nm démontre la présence de groupements vinyl benzéniques.

10 Exemple 9 à 12



15



Mode opératoire général

25 Dans un réacteur équipé d'une entrée d'argon, d'un thermomètre, d'un dispositif d'agitation magnétique et d'entrées spécifiques pour le solvant, l'initiateur, le monomère et le réactif de fonctionnalisation, on introduit tout d'abord la quantité nécessaire de LiCl, puis on chauffe

30 le réacteur à environ 120°C , et on le soumet à plusieurs cycles vide-argon. Ensuite, on introduit le volume choisi de solvant THF et on neutralise avec quelques gouttes d'initiateur (si celui-ci est le BuLi, on ajoute quelques gouttes de styrène pour servir d'indicateur coloré).

35 Ensuite, on introduit la quantité calculée de solution d'initiateur, et on refroidit la solution à -70°C (parfois à -30°C seulement). On ajoute ensuite le monomère lentement,

sous contrôle permanent de la température. Quelques minutes après que l'addition de monomère ait été achevée, on prélève une partie de la solution comme échantillon et on procède à une désactivation protonique.

5 Au reste de la solution, on ajoute à -25°C , du bromure de p-vinylbenzyle et on poursuit la réaction pendant un laps de temps de 2 heures.

Résultats

10 Selon les conditions de polymérisation spécifiées au Tableau 1 ci-après, on obtient les résultats de fonctionnalisation également spécifiés ci-après.

Tableau 1

Exemple	Polymérisation			Fonctionnalisation par le bromure de p-vinylbenzyle		
	Initiateur	Température $^{\circ}\text{C}$	$\overline{\text{Mn}}^{**}$	Température $^{\circ}\text{C}$	Durée	Rendement de fon
9	BuLi	-80	8000	-25	2 h	100%
10	DPHLi	-40	10000	-25	2 h	95%
11	DPHLi	-40	8000	par le méthacrylate de chlorodiméthylsilyl éthyle		
	BuLi	-80	15000	-25	2 h	100%

* L'addition du monomère à la solution d'initiateur est lente, ce qui permet de garder le contrôle de la température. La réaction est achevée 5 à 10 mn après la fin de l'addition.

** L'indice de polydispersité $\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}$ est, dans tous les cas, inférieur à 1,2.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de macromonomères
(méth)acryliques fonctionnalisés, de formule :



où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 1, 2 ou 3 ;
- F est un groupement terminé par O^- , par OH ou par un radical vinylique, avec la condition que F est un groupement terminé par O^- ou par OH lorsque PA est une séquence méthacrylique et n est égal à 1 ;

procédé suivant lequel :

- (a) dans une première étape, on conduit la polymérisation anionique d'un monomère A, à l'aide d'un système initiateur capable de conduire à la formation d'une séquence polymère vivante PA^- ou $^-PA^-$ et constitué par au moins un amorceur monofonctionnel si l'on vise à obtenir une séquence PA^- ou au moins un amorceur bifonctionnel si l'on vise à obtenir une séquence $^-PA^-$, et au moins un ligand ;
- (b) dans une seconde étape, on fait réagir le chaînon vivant ainsi obtenu avec un agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant une ou deux terminaisons vinyliques ou $-O^-$.

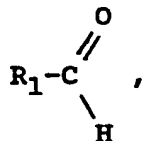
2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans le cas où le macromonomère obtenu à l'étape (b) présente au moins une terminaison $-O^-$, il est mis à réagir avec un second agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant au moins une terminaison OH ou vinylique.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que, dans le cas où le macromonomère obtenu présente une terminaison vinylique, on conduit une transestérification en milieu acide des fonctions acryliques du macromonomère obtenu ou bien une hydrolyse dudit macromonomère, suivie, le cas échéant, d'une saponification.

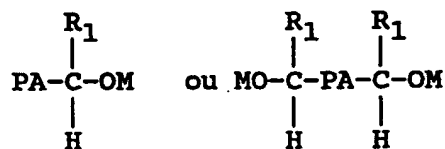
4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on conduit l'étape (b) dans le même milieu réactionnel que l'étape (a), à une température comprise entre -78°C et 0°C, avec un rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation à l'amorceur compris entre 1 et 10.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme agent de fonctionnalisation, un monohalogénure vinylique conduisant à un polymère de formule PA-F ou F-PA-F, suivant que l'on a utilisé un amorceur mono- ou bifonctionnel.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme agent de fonctionnalisation un aldéhyde de formule



dans laquelle R_1 représente un groupe hydrocarboné, de préférence, aromatique, substitué ou non, ce qui conduit à un macromonomère de formule :



suivant que l'amorceur utilisé est mono- ou bifonctionnel, M représentant le métal de l'amorceur, les terminaisons OM

pouvant être transformées en terminaisons OH par désactivation par un agent protonique, ou bien, par réaction avec un halogénure HalF' , F' comportant une fonction vinylique terminale, en terminaisons $\text{O-F}'$.

- 5 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme agent de fonctionnalisation, un bi- ou trihalogénure de formule $(\text{Hal})_2$ ou $3\text{F}''$, où F'' est un groupement à terminaison vinylique, ce qui permet d'obtenir un macromonomère de
10 formule $(\text{PA})_2$ ou 3-F .

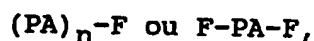
8 - Macromonomère de formule :



où :

- 15 - PA représente une séquence polymère issue d'un monomère acrylique ; et
- F est un groupement terminé par OH, par O^- ou par un radical vinylique, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et
20 300000, et un indice de polydispersité compris entre 1,05 et 1,5 environ.

9 - Macromonomère de formule :



25 où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 2 ou 3 ;
30 - F est un groupement terminé par O^- , OH ou par un radical vinylique.

10 - Macromonomère selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 500000, et
35 un indice de polydispersité compris entre environ 1,05 et 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 90/00593

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 F 20/12, 8/12, 8/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System :	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 08 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4246370 (S.N. LEWIS et al.) 20 January 1981 see claim 1; column 9, lines 12-24	1-10
A	Polymer Bulletin, vol. 12, July 1984, Springer-Verlag, (Heidelberg, DE), P. Lutz et al.: Anionic polymerization "Synthesis and characterization of polyalkylmethacrylate macromonomers", pages 79-85 see pages 79-85 (cited in the application)	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁴ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
19 December 1990 (19.12.90)		17 January 1991 (17.01.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

FR 9000593
SA 40074

EPO FORM 10479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 90/00593

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB⁵: C 08 F 20/12, 8/12, 8/14		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB⁵	C 08 F	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	US, A, 4246370 (S.N. LEWIS et al.) 20 janvier 1981 voir revendication 1; colonne 9, lignes 12-24 <div style="text-align: center;">--</div>	1-10
A	Polymer Bulletin, volume 12, juillet 1984, Springer-Verlag, (Heidelberg, DE), P. Lutz et al.: Anionic polymerization "Synthesis and characterization of polyalkylmethacrylate macromonomers", pages 79-85 voir pages 79-85 (cité dans la demande) <div style="text-align: center;">-----</div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19 décembre 1990</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17. 11. 91</div>	
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 20px; font-family: cursive; font-size: 1.2em;">M. Pez</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; font-weight: bold;">M. PEIS</div> </div>	

FR 9000593
SA 40074

U10 FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.